Über

einige Chloracetyl- und Brompropionylderivate aromatischer Amine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Georg Hecker

aus Berlin.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1900.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552717_0027

Einleitung.

Aromatische Ketone werden am häufigsten und auch am rationellsten nach der von Friedel und Crafts angegebenen Synthese hergestellt. Das Wesen dieser Methode liegt darin, dass ein Kohlenwasserstoff bei Gegenwart eines Säurechlorids durch Aluminiumchlorid so substituiert wird, dass ein Wasserstoffatom des Kerns sich mit dem Chloratom des Säurechlorids zu Salzsäure verbindet, und der Säurerest so an die Stelle eines Wasserstoffatoms tritt. Die Rolle, welche das Aluminiumchlorid hier spielt, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Es bildet sich zunächst eine Aluminiumdoppelverbindung, die durch Zersetzung mit Wasser das gewünschte Keton ergiebt.

Friedel und Crafts wandten ihre Reaktion nur zur Einführung verschiedener Radikale in aromatische Kohlenwasserstoffe an. Leuckart und Schmidt[1] und auch Gattermann[2] zeigten, dass diese Reaktion auch auf Phenoläther anwendbar sei.

Eine Erweiterung erfuhr diese Methode durch Gautier[3]. Dieser zeigte, dass auch Halogenketone direkt aus Halogensäurechloriden und Benzolkohlenwasserstoffen mittels der Friedel-Crafts'schen Synthese zu erhalten seien, ein Verfahren, welches ausser der sehr

[1] Berichte 18, 2338.
[2] Berichte 22, 1129.
[3] Berichte 19, R. 487.

glatt verlaufenden Reaktion auch den Vorteil hat, dass es gestattet, sofort ein in der Seitenkette mono-, di- oder trihalogenisiertes Keton darzustellen. Obiger Chemiker erhielt so durch Kochen von Di- resp. Trichloracetylchlorid mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ein Reaktionsprodukt, aus dem er das Di- resp. Trichloracetophenon gewann.

In ähnlicher Weise stellte Kunckell[1] durch Einwirkung von Chloracetylchlorid und mehreren anderen Halogensäurechloriden auf Benzol und einige Homologe eine Anzahl Chlorketone dar. Ferner wurde von Johannssen[2] die Einwirkung von Mono- und Dichloracetylchlorid auf Phenol, Naphtol und deren Äther eingehend studiert.

Von Wichtigkeit ist der Nachweis, dass die Halogensäurechloride ebenso glatt und mit guter Ausbeute auch auf Acetylamine einwirken,[3] und Acetylamidoketone liefern. Diese Reaktion ist noch dadurch bedeutsam, dass es durch ihre Vermittelung gelingt, die halogenisierten Amidoketone zu erhalten.

Johannssen[2] stellte auf diese Weise aus Chloracetylchlorid und Acetanilid das p-Acetylamidochloracetophenon dar, und Scheven[4] arbeitete über die Einwirkung von Bromacetylbromid auf Acetanilid sowie von α-Brompropionylbromid auf Acetanilid und p-Acettoluid. Auch dieser erhielt in allen Fällen halogenisierte Amidoketone.

Früher stellte allerdings schon J. Klingel[5] reine Amidoketone dar. So erhielt dieser durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anilin-Chlorzink das p-Amidoacetophenon. Die Ausbeute betrug hiernach im günstigsten Falle 60 % des angewandten Anilins, aber schon

[1] Berichte 30, 577 u. 1713.
[2] Dissertation Rostock 1898.
[3] Kunckell. Deutsch. R, P. 105199.
[4] Dissertation Rostock 1898.
[5] Berichte 18, 2687.

durch kleine Fehler in der Darstellung wird die Ausbeute beträchtlich verringert. Es ist daher die Gewinnung der halogenisierten Amidoketone nach der oben angegebenen Weise vortheilhafter. Durch Kochen dieses Acetylamidoketones mit verdünnter Salzsäure spaltet sich leicht die Acetylgruppe ab, und es bildet sich das salzsaure Salz des Amidoketones, welches durch Natriumcarbonat zerlegt werden kann.

Meine Versuche, die im experimentellen Teile näher beschrieben sind, behandeln die Einwirkungsprodukte, die durch Halogensäurechloride resp. Halogensäurebromid auf mehrere homologe Acetamide entstehen. So liess ich sowohl Chloracetylchlorid als auch Brompropionylbromid nach einander auf o-Acettoluid, als m-Acetxylidin und s-Acetpseudocumidin einwirken. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure liessen sich aus den erhaltenen Chlorketonen leicht die Acetylgruppen abspalten. Es wollte jedoch nicht gelingen, in analoger Weise mit Bromwasserstoffsäure aus den Bromketonen den Acetylrest in gewünschter Weise zu entfernen. Beim Kochen der Bromketone mit verdünnter Salzsäure kam ich ebenfalls nicht zum Ziel. Eine Substitution von Chlor für Brom, wie sie Scheven[1] beim Kochen seines Bromacetylanilids mit Salzsäure beobachtete, erfolgte hier nicht. Ferner beabsichtigte ich auch, ein halogenisiertes Keton aus Acetbenzidin herzustellen. Benzidin eignet sich jedoch nicht für diese Reaktion, da es an geeigneten Lösungsmitteln fehlt, aus denen sich reines Ausgangsmaterial krystallisiert erhalten lässt.

Die zu meinen Versuchen als Ausgangsmaterial dienenden Acetylamine wurden durch Kochen der betreffenden Aniline mit konzentrierter Essigsäure am Rückflusskühler dargestellt. Die Ausbeute, ebenso wie die Rein-

[1] Dissertation Rostock 1898.

heit der Präparate waren stets gute. Als Brompropionylbromid wandte ich das α-Brompropionylbromid ($CH_3.CHBr.COBr$) an, welches nach M. Kaschirski[1] durch Bromierung des nach H. Gal[2] aus Propionsäure, Brom und rotem Phosphor hergestellten bromierten Anhydrides mittels Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, oder nach der noch besseren von Hell-Vollhard-Zelinski'schen Methode[3] bequem erhalten wird. Das α-Brompropionylbromid ist farblos und siedet bei 154°—155°. Die Struktur bewies Kaschirski durch Überführen in die entsprechende Monobromsäure und weiter in die Oxysäure, die Gährungsmilchsäure.

Um die Konstitution der von mir erhaltenen Verbindungen festzustellen, versuchte ich, dieselben durch Oxydation in die zugehörigen Säuren überzuführen. Dies gelang jedoch nicht immer in der gewünschten Weise, oder aber die erhaltenen Ausbeuten waren zu geringe, um die Oxydationsprodukte durch Analyse hinreichend zu charakterisieren.

Bei einer anderen Methode, um die Struktur festzustellen, ging ich von folgenden Betrachtungen aus. Man teilt bekanntlich die Substituenten, welche in den Benzolring eintreten können, in 2 Klassen ein[4].

Zu der 1. Klasse werden Cl, Br, J, OH, NH_2, Alkylreste, halogensubstituierte Alkylreste und acidierte Amidogruppen gerechnet.

Zu der 2. Klasse sind zu zählen: NO_2, Sulfonsäuregruppen und Ketongruppen.

Die Substituenten der 1. Klasse erzeugen o- und p-

---

[1] Berichte 14, 2064.

[2] Annal. Chem. u. Pharm. 129, 53.

[3] Hell, Berichte 14, 891, 21, 1726. — Vollhard, Annal. 242, 141. Berichte 21, 1909. — Zelinski, Berichte 20, 2026.

[4] Vergl. z. B. Lellmann: „Prinzipien der org. Synthese" pag. 8—15.

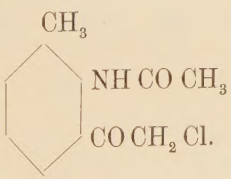
Disubstitutionsprodukt. Die Substituenten der 2. Klasse liefern dagegen meist m-Produkte.

Einfach liegen die Verhältnisse, wenn zu einem monosubstituierten Benzol ein zweiter Substituent tritt. Anders jedoch sind die Verhältnisse, wenn zwei Substituenten vorhanden sind, und ein dritter Rest soll hinzutreten und namentlich dann, wenn die beiden vorhandenen Substituenten verschiedene Stellungen anweisen. Es können sich in diesem Falle leicht isomere Verbindungen bilden, was ich auch im Laufe meiner Arbeit zu beobachten Gelegenheit hatte. Es hat sich nun ergeben, dass einige Gruppen stärkere orientierende Eigenschaften haben. So z. B. hat

OH	gegenüber	CH_3
NH_2	„	Br
$NHCOCH_3$	„	CH_3

eine grössere Orientierungsgabe. Es wandert also z. B beim Nitrieren von p-Acettoluid die NO_2-Gruppe in die o-Stellung zur $NHCOCH_3$-Gruppe, und es entsteht so ein Nitroacettoluid der Constitution:

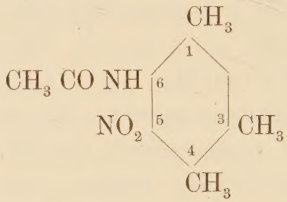
Der Chloracetylrest, ebenso wie der α-Brompropionylrest muss in die 2. Klasse der Substituenten gerechnet werden, so dass aus einem o-Acettoluid vornehmlich ein 1 Methyl- 2 Acetylamido- 3 Chloracetylbenzol entstehen müsste von der Struktur:



Treutler[1] hat schon gefunden, dass Chloracetylchlorid sich bei Gegenwart der Acetylamidogruppe nicht nur wie ein Substituent 2. Klasse verhält. Er bekam zwar ein in o-Stellung zur Acetylamidogruppe stehendes Produkt, jedoch nur in sehr geringer Menge und unter besonderen Bedingungen.

Hätte sich bei meinen Versuchen die Chloracetylgruppe in o-Stellung eingelagert, so hätte es mir auch gelingen müssen, in der Kalischmelze methylierten Indigo zu bekommen. Diese Bildung ist jedoch nicht eingetreten.

Edler[2] erhielt durch Nitrieren des Acetpseudocumidins ein Nitroprodukt der Zusammensetzung:



Die Nitrogruppe war also hier in die o-Stellung zum Acetylamidorest getreten. Ein Beweis dafür, dass die NO_2-Gruppe als Substituent 2. Klasse der Acetylamidogruppe gegenüber wieder die o-Stellung eingenommen hat.

Der Chloracetylrest nun scheint nach zwei Richtungen hin als Substituent auftreten zu können. Seine halogensubstuirte Methylgruppe dirigiert ihn in die 1. Klasse und die Ketongruppe weist ihm einen Platz in der 2. Klasse der Substituenten an. In der That scheinen die Säurehalogenhalogenide, wenn sie als Substituenten auftreten, ein Zwischenglied zwischen den oben aufgestellten Ordnungen zu sein.

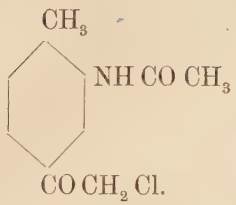
Dem vom o-Acettoluid abgeleiteten Keton muss man demnach eine von den beiden folgenden Strukturen zuschreiben:

---

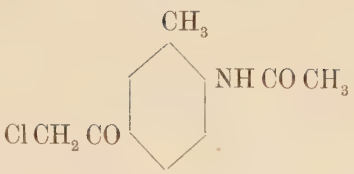
[1] Dissertation, Rostock 1900.

[2] Berichte 18, 629.

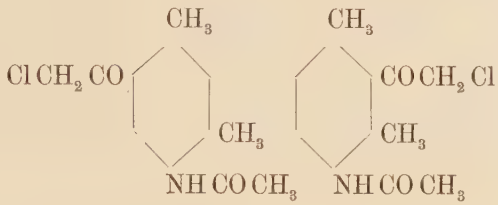
1.



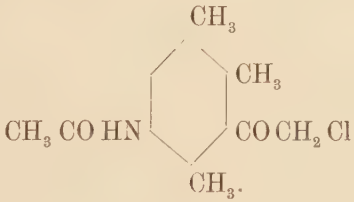
2.



Vom ass-m-Acetxylidin leiten sich dann die beiden Ketone ab:



Beim s-Acetpseudocumidin bleibt aber nur die eine Möglichkeit übrig, dass der $CO\,CH_2\,Cl$-Rest in die noch freie m-Stellung zur Acetylamidogruppe tritt. Die Struktur wäre dann folgende:

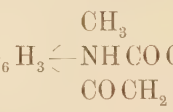


Experimenteller Teil.

A. Einwirkung von Chloracetylchlorid auf o-Acettoluid, ass-m-Acetxylidin und s-Acetpseudocumidin.

Chloracetyl-o-Acettoluid.

(Methyl-Acetylamido-Chloracetophenon.)



1.
2.

13 g o-Acettoluid übergoss ich in einem mit Steigrohr verbundenen Kolben mit 40 g wasserfreiem Schwefelkohlenstoff und 15 g Monochloracetylchlorid. Dieser Mischung fügte ich in kleinen Portionen von 3—5 g 30 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid hinzu. Die Reaktion, namentlich im direkten Sonnenlicht vorgenommen, geht unter Aufkochen und heftiger Salzsäureentwickelung von statten. Nach ungefähr einer halben Stunde ist die Umsetzung beendet, und es hat sich am Boden des Kolbens eine zähe, dickflüssige, schwarzbraune Masse angesammelt. Der überstehende Schwefelkohlenstoff wird abgegossen, und die Masse, welche zur Hauptsache aus einer organischen Aluminiumdoppelverbindung besteht, in mit Eisstücken gut gekühltes Wasser eingetragen. Diese

Operation muss im Freien vorgenommen werden, da die bei der Zersetzung sich bildenden Dämpfe äusserst heftig auf die Schleimhäute wirken. Wenn die gesamte Aluminiumdoppelverbindung so zersetzt ist, wird dem Gemisch circa 15 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugesetzt und die Flüssigkeit mehrere Stunden bei Seite gestellt. Darauf wird das gebildete Keton, welches eine graue bröckelige Masse darstellt, abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und, um unangegriffenes Ausgangsmaterial zu entfernen, mit wenig Alkohol und Äther schnell abgesaugt. Die zurückbleibende Masse wurde in Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Aus dem Filtrat schied sich die Verbindung in weissen, feinen Nädelchen ab, welche in heissem Wasser und auch in Äther löslich waren. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigten diese den Schmelzpunkt 160°. Im trockenen Zustand greift die Verbindung die Schleimhäute sehr an.

Die Darstellung des Chloracetyl-o-Acettoluid wurde, um möglichtst reichliche Ausbeute zu erzielen, noch variiert. Sowohl in Bezug auf die Gewichtsverhältnisse der einzelnen Agentien, als auch in der Manipulation wurden Änderungen vorgenommen. So z. B. setzte ich bei einer Probe das gesamte Aluminiumchlorid auf einmal der Mischung von Chloracetylchlorid, o-Acettoluid und Schwefelkohlenstoff hinzu, und bei einem anderen Versuch fügte ich zu einer Mischung von Aluminiumchlorid, Schwefelkohlenstoff und Chloracetylchlorid die berechnete Menge o-Acettoluid. Jedoch scheint die oben ausführlich angegebene Methode am rationellsten zu sein, da ich auf diese Weise aus 13 g o-Acettoluid und 13 g Chloracetylchlorid 10 g Ausbeute erhielt, welche Quantität der Hälfte der theoretischen Menge entspricht.

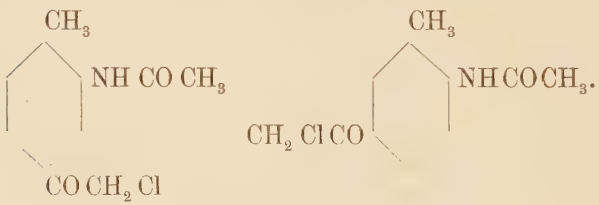
Analyse.

I. 0,2124 g angewandte Substanz ergaben 0,1325 g AgCl.

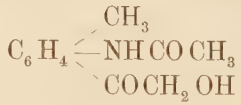
II. 0,2695 g angewandte Substanz ergaben 0,1686 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{12}O_2NCl$	
I. } 15,74 % Cl	15,39 % Cl
II. }	15,47 % Cl.

Wird eine Probe dieses Chloracetyl-o-Acettoluids mit starker Kalilauge gekocht oder mit trockenem Ätzkali zusammengeschmolzen, so tritt keine Indigobildung ein, auch wenn das Gemisch mit Wasserstoffsuperoxyd geschüttelt wird. Es ist dies ein Beweis für die Richtigkeit der für diesen Körper aufgestellten Formel. Aus dem Fehlschlagen dieser Indigoreaktion folgt, dass die Chloracetylgruppe nicht in o-Stellung zur Acetylamidogruppe getreten sein kann, und bleiben, wie schon in der Einleitung erwähnt, folgende Constitutionen für das erhaltene Keton übrig:



Da ich vermuten konnte, dass sich in der Kalischmelze ein Carbinol folgender Zusammensetzung:



gebildet habe, so untersuchte ich die Schmelze weiter, indem ich diese mit Wasser auskochte, mit Salzsäure ansäuerte und mit Äther ausschüttelte. Der hierbei zurückbleibende Körper konnte nicht krystallinisch erhalten werden, und die Verbrennung gab keine auf die an-

gegebene Formel passende Resultate. Es scheint demnach Zersetzung eingetreten zu sein.

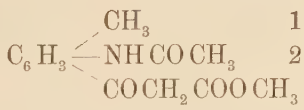
Zum Beweis der Constitution oxydierte ich noch 5 g des Chloracetylacettoluids, indem ich dies in heissem, schwach alkalischen Wasser löste und dieser Lösung in kleinen Portionen eine für die Methyl- und Chloracetyl-Gruppe berechnete Menge Kaliumpermanganatlösung hinzufügte. Es resultierte eine Verbindung, welche sich glatt in Natronlauge löste und auf Zusatz von Salzsäure sich wieder ausschied, also als Säure anzusprechen war. Der Schmelzpunkt lag, aus Äther umkrystallisiert, über 270°. Zu einer Elementaranalyse reichte das Material nicht mehr aus und begnügte ich mich, durch Titration nachzuweisen, dass in der That eine Dicarbonsäure vorlag.

Analyse.

0,1320 g Substanz erforderten zur Neutralisation 10,2 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_7O_5NNa_2$	
17,22 % Na	17,7 % Na.

Essigsäure-Acetylamidotoluyl-Methylester.



1.
2.

5 g Chloracetyl-o-Acettoluid kochte ich mit 3 g essigsaurem Kalium und 25 g Alkohol in einem kleinen Kolben am Rückflusskühler fünf bis sechs Stunden. Es schied sich Chlorkalium krystallinisch ab. Von diesem wurde abfiltriert und das Filtrat zum Auskrystallisieren bei Seite gestellt. Die erhaltene Krystallmasse rieb ich

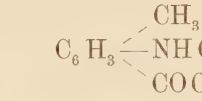
im Mörser mit wenig Wasser an, damit das überschüssige essigsaure Kalium, und auch das noch anhaftende Chlorkalium sich löste. Vom Rückstand wurde abfiltriert und dieser mit Alkohol aufgenommen. Es krystallisierte beim Verdunsten dieses Lösungsmittels der gewünschte Ester in gelblich weissen Nädelchen aus, die auch in Äther löslich waren. Die Verbindung zeigte keine Halogenreaktion am Kupferdraht und schmolz bei 90 °.

Analyse.

0,1656 g angewandte Substanz ergaben 0,3795 g CO_2 und 0,0890 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für: $C_{13}H_{15}NO_4$	
62,65 % C	62,50 % C
6,02 % H	5,97 % H.

Benzoesäure-Acetylamidotoluyl-Methylester.



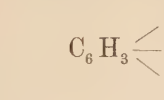
Die Darstellung dieses Esters ist analog der der vorigen Verbindung. Molekulare Mengen Chloracetylacettoluid und benzoesaures Kalium werden mit Alkohol am Rückflusskühler längere Zeit gekocht. Der enstandene Ester bildet, aus Alkohol und Äther umkrystallisiert, weisse Nadeln. Der Schmelzpunkt lag bei 130 °.

Analyse.

0,1505 g Substanz ergaben 0,3905 g CO_2 und 0,0714 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{18}H_{17}NO_4$	
69,45 % C	69,37 % C
5,46 % H	5,16 % H.

Chloracetyl-o-Amidotoluol.



Zur Darstellung dieser Base kochte ich 5 g Chloracetylacettoluid mit 20 g konzentrierter Salzsäure und 10 g Wasser 20 Minuten auf freier Flamme. Es spaltete sich hierbei Essigsäure ab, die auch durch den Geruch deutlich wahrzunehmen war. Die noch heisse Lösung wurde mit Wasser verdünnt, da sich sonst leicht das salzsaure Salz der gewünschten Base abscheidet, filtriert und mit Natriumcarbonatlösung (1:10) abgesättigt. Die sich allmählich bildenden braunen Flocken liess ich absitzen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltene Verbindung stellte im frischen Zustande weisse, bei 75° schmelzende Blättchen dar, die einen äusserst bitteren und kratzenden Geschmack hatten, stark zum Niesen reizten und, auf die Haut gebracht, heftiges Brennen verursachten.

Analyse.

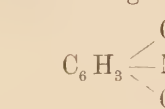
I. 0,3731 g Substanz lieferten 0,2884 g AgCl.
II. 0,1902 g Substanz ergaben bei 20° und 759 mm 12,2 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_{10}ONCl$	
I. 19,34 % Cl	19,11 % Cl
II. 7,62 % N	7,32 % N.

Das

salzsaure Chloracetyl-o-amidotoluol

von der Zusammensetzung:



erhielt ich, indem die freie Base in Äther gelöst,

über Ätzkalk getrocknet und in die so wasserfreie ätherische Lösung trockenes Salzsäuregas eingeleitet wurde. Es schied sich das gewünschte Salz sofort in dicken, weissen Flocken ab; auch krystallisierte aus dem abfiltrierten Äther noch die gleiche Verbindung beim schnellen Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum in weissen Nädelchen aus. Diese hatten keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern zersetzten sich bei ungefähr 170°. Überhaupt scheint das Salz das locker gebundene Salzsäuremolekül teilweise abzugeben, da die Halogenbestimmung im zugeschmolzenen Rohr immer ein Minus von mehreren Prozenten Chlor zeigte. Dagegen hatte das frisch dargestellte und schnell auf Thonplatten abgesaugte Salz bei der Titration, bei welcher natürlich nur das Chlor, das als Salzsäure in dem Molekül enthalten ist, zur Reaktion kam, den gewünschten Gehalt an Chlor.

Analyse.

0,2426 g Substanz verbrauchten 11,0 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_{11}NOCl_2$	
16,13 % Cl	16,09 % Cl.

Das

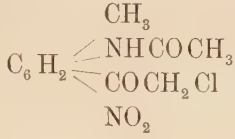
Diazoamidoprodukt

von der Zusammensetzung:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\ N=N-NHC_6H_5\\ CO\,CH_2\,Cl\end{cases}$$

im krystallinischen Zustande zu erlangen, gelang mir nicht, da sich der fragliche Körper auf dem Filter schon zersetzte. Aus dem Grunde musste ich von einer Analyse dieser Verbindung absehen.

Chloracetyl-Nitroacettoluid.



Darstellung: 2 g Chloracetylacettoluid trug ich ganz allmählich in 10 ccm gut abgekühlte rauchende Salpetersäure ein. Die Lösung wird in mit Eisstücken abgekühltes Wasser gegossen, wobei sich das Nitroprodukt in weissen Flocken ausscheidet. Zeigt der Körper ein gelb oder braunrotes Aussehen, so ist die Reaktion zu heftig gewesen, d. h. die Salpetersäure hat sich zu sehr erhitzt, und es resultiert dann nicht ein Mononitroprodukt, sondern ein Gemisch einer Mono- und Dinitroverbindung. Dasselbe tritt auch ein, wenn die Nitrierung mit Nitriersäure vorgenommen wird. Das Gemisch von Mononitro- und Dinitroverbindungen scheint sich sehr schwer trennen zu lassen, wenigstens schlugen mehrere diesbezügliche Versuche, aus dem Gemisch die einzelnen Produkte zu isolieren, fehl. Das erhaltene Mononitroprodukt ist löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, krystallisiert aber gut aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Äther aus und zeigt dann den Schmelzpunkt 205 °.

Analyse.

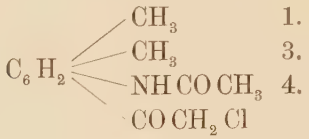
0,1643 g Substanz ergaben, mit Kupferoxyd verbrannt, bei 26 ° und 750 mm 16,0 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{11}O_4N_2Cl$	
10,35 % N	10,65 % N.

Chloracetyl-ass-m-Acetxylidin.

(Chloracetylacetamidoxylol.)

(Dimethylacetylamidochloracetophenon.)



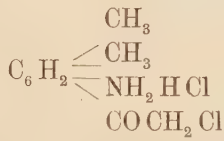
Darstellung: 10 g ass-m-Acetxylidin schüttelte ich mit 20 g Chloracetylchlorid und 30 g Schwefelkohlenstoff an und fügte zu dieser Mischung 30 g fein gepulvertes Aluminumchlorid möglichst im direkten Sonnenlicht in kleinen Portionen hinzu. Ist die ganze Menge des Aluminiumchlorids eingetragen, so wird die ganze Masse auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, bis sich keine Salzsäuredämpfe mehr entwickeln, was nach zwei bis drei Stunden der Fall ist. Darauf wird der Schwefelkohlenstoff am absteigenden Kühler abdestilliert, und die dicke, schwarzbraune Aluminiumdoppelverbindung in möglichst viel und gut durch Eisstücke abgekühltes Wasser allmählich eingegossen. Hierbei zersetzt sich das Aluminiumdoppelsalz unter stürmischer Gasentwickelung, und es verbleibt im Wasser suspendiert in fast weissen Blättchen das Chlorketon. Dem Wasser wird noch ungefähr 20 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt, und die Flüssigkeit nach einigen Stunden filtriert. Löst man den erhaltenen Niederschlag in Alkohol und kocht die Lösung mit Tierkohle, so krystallisiert aus dem Filtrat das gewünschte Chloracetylacetxylidin in Form langer weisser Nadeln vom Schmelzpunkt 150°, die in Äther leicht, dagegen in siedendem Wasser sehr schwer löslich sind.

Analyse.

0,2629 g Substanz ergaben 0,1596 g AgCl.

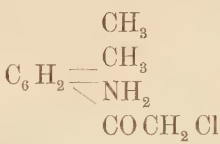
Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{14}O_2NCl$	
14,82 % Cl	14,98 % Cl.

Werden 5 g dieses so dargestellten Chloracetylacetxylidins mit einer Mischung von 30 g konzentrierter Salzsäure und 20 g Wasser in einem Kolben über freier Flamme ungefähr eine halbe Stunde gekocht, so spaltet sich wieder Essigsäure aus der Acetylamidogruppe ab. Beim Erkalten krystallieren lange Nadeln von der Zusammensetzung:



aus. Diese werden in heissem Wasser gelöst und mit einer 10 %igen Natriumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion der Flüssigkeit versetzt. Es scheiden sich hierbei gelblich weisse voluminöse Flocken ab, welche nach dem Absetzen abfiltriert, in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht werden. Der Körper krystallisiert aus einer Mischung von Alkohol und Äther in gelblich weissen Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 126° liegt und deren Zusammensetzung der Formel des

Chloracetylamidoxylols



entspricht.

Diese Base greift ebenfalls die Schleimhäute äusserst heftig an.

Analyse.

I. 0,2100 g Substanz ergaben 0,1562 g AgCl.

II. 0,1787 g Substanz ergaben bei 20° und 746 mm 12,0 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{12}ONCl$	
I. 17,97 % Cl	18,38 % Cl
II. 7,08 % N	7,53 % N.

Das schon vorher angeführte

salzsaure Chloracetylamidoxylol
(salzsaures Chloracetyl-ass-m-Xylidin)

lässt sich leicht darstellen, indem 1 g der erhaltenen freien Base in Äther gelöst wird und in diese, erst über Ätzkali getrocknete Lösung, trockenes Salzsäuregas geleitet wird. Das gewünschte Salz scheidet sich in weisslichen Nädelchen aus, deren Halogenbestimmung des als Salzsäure gebundenen Chlors durch Titration untenstehende Analyse ergab. Das Salz zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 150 °.

Analyse.

0,2899 g angewandte Substanz erforderten 12,4 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge zur Sättigung.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{13}ONCl_2$	
15,17 % Cl	15,19 % Cl.

Leider gelang es mir nicht, aus dem Chloracetylamidoxylol durch Diazotierung der Amingruppe und nachherigem Verkuppeln mit salzsaurem Anilin das Diazoamidoprodukt der Zusammensetzung:

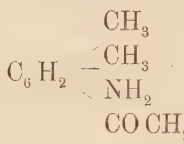
$$C_6H_2\begin{cases}CH_3\\CH_3\\N=N-NHC_6H_5\\CO\,CH_2\,Cl\end{cases}$$

zu erhalten.

Dagegen konnte ich das Chloratom der freien Base leicht durch Säurereste ersetzen. So stellte ich sowohl einen Essigsäure-Amido-Dimethylbenzoyl-Methyl-Ester, als

auch einen Benzoesäure-Amido-Dimethylbenzoyl-Methyl-Ester her.

Essigsäure-Amidodimethylbenzoyl-Methyl-Ester.



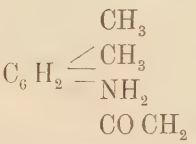
Dieser Ester wird erhalten durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Chloracetylamidoxylidin mit etwas mehr als der molekularen Menge essigsauren Kaliums am Rückflusskühler. Die Reaktion ist beendigt, wenn sich in der alkoholischen Lösung Krystalle von Chlorkalium ausscheiden. Von diesem wird abfiltriert und der sich aus dem Alkohol abscheidende Ester mit Wasser ausgewaschen, um alles überschüssige essigsaure Kalium und noch anhaftendes Chlorkalium zu entfernen. Der Rückstand wird wieder in Alkohol gelöst und letzterer verdunstet. Es scheidet sich der Ester in gelblichen Blättchen, die bei 109 ° schmelzen, ab.

Analyse.

0,2698 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,6460 g CO_2 und 0,1658 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{15}O_3N$	
65,15 % C	65,30 % C
6,78 % H	6,83 % H.

Benzoesäure-Amidodimethylbenzoyl-Methyl-Ester.



Ganz analog wie der vorige Ester wird dieses Prä-

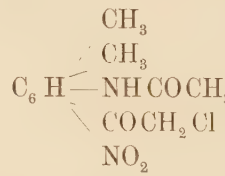
parat hergestellt aus 3 g Chloracetylamidoxylol, 4 g benzoesaurem Kalium und 25 g Alkohol. Nach sechsstündigem Kochen am Rückflusskühler ist die Esterificierung eingetreten. Aus der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit wird der Ester direkt mit Wasser ausgefällt, der Niederschlag abfiltriert und noch mit Wasser ausgewaschen und endlich aus einer Mischung von absolutem Alkohol und Äther umkrystallisiert. Es resultieren Nädelchen, die bei 118° — 119° schmelzen und keine Halogenreaktion mehr zeigen.

Analyse.

0,1858 g Substanz ergaben 0,4922 g CO_2 und 0,0974 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3N$	Gefunden:
72,08 % C	72,24 % C
6,00 % H	5,82 % H.

Nitro-Chloracetylacetxylidin.



2 g Chloracetylacetxylidin wurden allmählich in 5 ccm rauchende Salpetersäure eingetragen, indem gleichzeitig für gehörige Abkühlung der Salpetersäure gesorgt war, da sonst nicht das gewünschte Mononitroprodukt entsteht. Sowie alles Chloracetylacetxylidin in die Salpetersäure eingetragen ist, was nach circa 10 Minuten der Fall ist, giesst man die Lösung sofort in kaltes Wasser. Das Nitroprodukt fällt in gelblichen Flocken aus. Diese werden abfiltriert, abgesaugt und aus einer

Mischung von Alkohol und Äther umkrystallisiert. Die entstandenen gelben Nadeln lösen sich leicht in Alkohol, schwerer in Äther und schmelzen bei 202° unter Zersetzung.

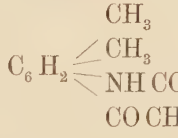
Analyse.

I. 0,1718 g Substanz ergaben 0,3182 g CO_2 und 0,0750 g H_2O.

II. 0,1540 g Substanz ergaben, mit Kupferoxyd verbrannt, bei 23° und 752 mm 14,0 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet: für $C_{12}H_{13}O_4N_2Cl$	Gefunden:
I. 50,61 % C	50,51 % C
4,56 % H	4,91 % H
II. 9,84 % N	10,13 % N.

Essigsäure-Acetylamidodimethyl-benzoyl-Methyl-Ester.



Werden 5 g Chloracetylacetxylidin mit 5 g essigsaurem Kalium und 30 g Alkohol vier bis fünf Stunden am Rückflusskühler gekocht, so entsteht ein Ester obiger Zusammensetzung, der rein erhalten wird, indem man die aus der Lösung sich abscheidenden Krystalle mit Wasser auswäscht bis das abfliessende Wasser keine Chlor- und Essigsäurereaktion mehr zeigt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man so weissliche Nädelchen, welche bei 133°—135° schmelzen.

Analyse.

I. 0,2228 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,5197 g CO_2 und 0,1297 g H_2O.

II. 0,1780 g Substanz ergaben, mit Kupferoxyd verbrannt, bei 25 ° und 769 mm 8,65 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:		Gefunden:
für $C_{14}H_{17}O_4N$		
I. 63,87 %	C	63,61 % C
6,46 %	H	6,46 % H
II. 5,32 %	N	5,39 % N.

Benzoesäure-Acetylamidodimethylbenzoyl-Methyl-Ester.

$$C_6H_2 \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ NH\,CO\,CH_3 \\ CO\,CH_2\,COO\,C_6H_5. \end{matrix}$$

Durch Kochen von molekularen Mengen Chloracetylacetxylidin und benzoesaurem Kalium in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler entsteht nach circa 6 Stunden obige Verbindung, die sich beim Erkalten in schwach gelblich gefärbten, charakteristisch derben Nadeln abscheidet. Die Nadeln können ausgelesen werden und sind analysenrein. Aus der Mutterlauge fällt auf Zusatz von Wasser noch eine weitere Menge des Esters aus, der mit Wasser ausgewaschen werden muss, um noch anhaftendes Chlorkalium zu entfernen.

Der so gewonnene Ester wird aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und zeigt dann den Schmelzpunkt 118 °.

Analyse.

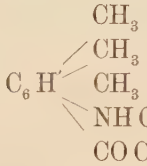
I. 0,3135 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,8107 g CO_2 und 0,1655 gr H_2O.

II. 0,3246 g Substanz ergaben, mit Kupferoxyd verbrannt, bei 26 ° und 755 mm 12,5 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{19}H_{19}NO_4$	
I. 70,15 % C	70,52 % C
5,84 % H	5,86 % H
II. 4,30 % N	4,24 % N.

Chloracetylacetpseudocumidin.

(1. 2. 4. Trimethyl-m-Acetylamidochloracetophenon.)



5 g s-Acetpseudocumidin, 7 g Chloracetylchlorid und 20 g wasserfreier Schwefelkohlenstoff werden in einem Kolben gemischt und in kleinen Portionen 20 g Aluminiumchlorid in gepulvertem Zustand hinzugefügt. Die Reaktion geht etwas langsamer als die analogen vorher beschriebenen Synthesen von statten. Es ist, um eine gute Ausbeute zu erzielen, notwendig, das Gemisch am Rückflusskühler mehrere Stunden auf dem Wasserbade zu erhitzen, bis sich keine Salzsäuredämpfe mehr entwickeln und sich eine dicke braune Aluminiumdoppelverbindung gebildet hat. Der über dieser stehende Schwefelkohlenstoff wird abgegossen und die zurückbleibende Masse mit Eiswasser zersetzt. Das Rohprodukt hatte ein fast weisses Aussehen und wurde aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Die Verbindung stellte so rein weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 189° dar, die in Alkohol, heissem Wasser und Äther sich lösten. Die Ausbeute des so dargestellten Ketones ist fast der theoretischen Menge entsprechend.

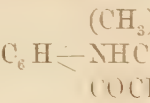
Analyse.

0,2168 g Substanz ergaben 0,1238 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{16}O_2NCl$	
14,0 % Cl	14,11 % Cl.

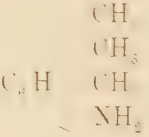
Beim Kochen des Chloracetylacetpseudocumidins sowohl mit essigsaurem Kalium, als auch mit benzoesaurem Kalium in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler erhielt ich nicht die gewünschten Ester, obgleich diesbezügliche Versuche durch tagelanges Kochen der Reaktionsflüssigkeit ausgeführt wurden. Stets bekam ich die angewendeten Agentien unverändert zurück.

In der Kalischmelze und auch beim Kochen mit Kalilauge trat keine Indigobildung aus dem Chloracetylacetpseudocumidin ein. Es entstand ebenfalls, wie bei den vorigen Ketonen, eine braune Masse, in der ich ein Carbinol der Zusammensetzung:



vermutete. Jedoch, es scheint auch hier eine weitgehende Zersetzung eingetreten zu sein, da es mir in keiner Weise gelingen wollte, die angegebene Verbindung zu isolieren.

Chloracetylpseudocumidin.



In einem kleinen Kolben werden 3 g Chloracetylacetpseudocumidin mit konzentrierter Salzsäure und Wasser zu gleichen Teilen während 20 Minuten auf freier

Flamme gekocht. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Natriumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Die Flüssigkeit wird trübe, und es scheidet sich allmählich die freie Base in Blättchen ab. Die Verbindung wird abfiltriert, abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die aus Wasser erhaltene Base besteht aus perlmutterglänzenden Blättchen, welche jedoch am Licht bald gelb werden, in Alkohol und Äther leicht löslich sind und bei 70° schmelzen.

Analyse.

I. 0,1886 g Substanz ergaben 0,1293 g AgCl.

II. 0,1456 g Substanz ergaben, mit Kupferoxyd verbrannt, bei 22° und 760 mm 9,00 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{14}NOCl$	
I. 16,77 % Cl	16,91 % Cl
II. 6,61 % N	7,00 % N.

Das salzsaure Salz der vorstehenden Base von der Zusammensetzung:

$$C_6H\begin{cases}(CH_3)_3\\NH_2HCl\\CO\,CH_2Cl\end{cases}$$

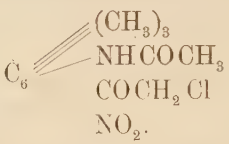
wurde aus dieser erhalten durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die wasserfreie ätherische Lösung. Das Salz stellt sehr feine weisse Nadeln dar, welche bei 245° schmelzen. Die Chlorbestimmung des als Salzsäure an die Base angelagerten Chlors ergab folgendes Resultat:

Analyse.

0,3508 g Substanz verbrauchten 13,8 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge zur Sättigung.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{14}NOCl_2$	
14,31 % Cl	13,96 % Cl.

Nitro-Chloracetylacetpseudocumidin.



Beim Eintragen von Chloracetylpseudocumidin in gut abgekühlte rauchende Salpetersäure löst sich dieses sofort auf, und es bildet sich, indem das letzte Wasserstoffatom des Kerns im Chloracetylacetpseudocumidin durch die Nitrogruppe ersetzt wird, obiger Körper. Die Nitroverbindung scheidet sich sofort beim Eingiessen der Reaktionsflüssigkeit in kaltes Wasser ab. Die aus Alkohol umkrystallisierte Verbindung stellt weisse, filzige Nadeln dar, die in absolutem Äther löslich sind und bei 200° schmelzen.

Analyse.

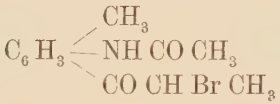
I. 0,2132 g Substanz gaben 0,1043 g AgCl.

II. 0,1722 g Substanz ergaben bei 21° und 750 mm 15,0 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{15}O_4ClN_2$	
I. 11,89 % Cl	12,05 % Cl
II. 9,38 % N	9,77 % N.

B. Einwirkung von α-Brompropionylbromid auf o-Acettoluid, ass-m-Acetxylidin und s-Acetpseudocumidin.

Brompropionylacettoluid.



10 g o-Acettoluid wurden mit 18 g Brompropionylbromid und 40 g wasserfreiem Schwefelkohlenstoff versetzt und zu dieser Mischung 25 gr Aluminiumchlorid allmählich hinzugefügt. Auch hier ging namentlich im direkten Sonnenlicht die Reaktion sehr glatt von statten. Die sich ausscheidende Aluminiumdoppelverbindung war von dunkelrotbrauner Farbe, zäh und dickflüssig. Wird diese, nachdem der überschüssige Schwefelkohlenstoff abdestilliert ist, in Eiswasser eingegossen, so scheidet sich die Brompropionylverbindung als feste, bröcklige Masse ab. Diese kann direkt aus Alkohol umkrystallisiert werden. Die ersten sich ausscheidenden weissen zu Büscheln gruppierten Nadeln zeigen den konstanten Schmelzpunkt 158 °. Die aus der Mutterlauge dieser sich ferner abscheidenden Krystalle hatten dagegen einen um 20 ° niedrigeren Schmelzpunkt. Eine Brombestimmung dieser Krystalle ergab, dass diese denselben Halogengehalt zeigten, wie die bei 158 ° schmelzenden Anteile. Ich vermutete daher, dass sich hier isomere Körper gebildet hatten, was sich auch, nachdem ich das erhaltene Produkt der fraktionierten Krystallisation unterwarf, bestätigte.

Die sich zuerst in reichlicher Menge abscheidenden Krystalle schmolzen bei 158 °. Darauf erhielt ich aus der Mutterlauge Krystalle von wechselndem Schmelzpunkt. Diese wurden immer abfiltriert, bis schliesslich feine weisse Nädelchen auskrystallisierten, deren Schmelzpunkt bei 138 ° lag. Beide Verbindungen waren in Alkohol leicht löslich.

Analysen.

a. Verbindung vom Schmelzpunkt 158 °.
0,0965 g angewandte Substanz ergab 0,0636 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{14}O_2NBr$	
28,16 % Br	27,97 % Br.

b. Verbindung vom Schmelzpunkt 138 °.
0,1816 g Substanz ergaben 0,1204 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{14}O_2NBr$	
28,16 % Br	28,19 % Br.

Um die Konstitution dieser Isomeren näher zu ergründen, unterwarf ich jede dieser Verbindungen der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Zu dem Zweck wurden je 2 g erst in der Kälte und dann in gelinder Wärme auf dem Wasserbade mit der zur Oxydation der beiden Gruppen — Methyl und Brompropionyl — notwendigen Menge Kaliumpermanganat in 2 % Lösung bei Gegenwart von etwas Alkali behandelt. Nach anderthalbtägiger langsamer Oxydation war die Reaktion beendet. Die vom Braunstein abgeschiedene Flüssigkeit wurde eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit Salzsäure das Oxydationsprodukt abgeschieden. Die entstandenen Verbindungen lösten sich glatt in Natronlauge und machten sich so als Säuren erkennbar.

Die Säuren stellten gelblichweisse Blättchen dar, deren Schmelzpunkte über 300 ° lagen.

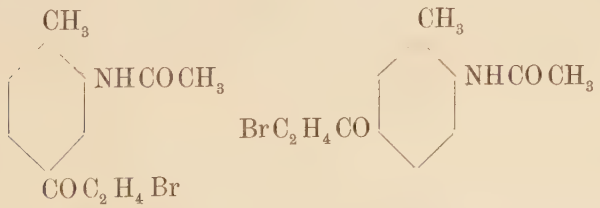
Die Verbrennung der Säure des bei 158 ° schmelzenden Ketones ergab, dass eine Acetylamidodicarbonsäure vorlag, ebenso fand ich durch Titration des anderen Oxydationsproduktes die doppelte Basizität der Säure bestätigt.

Analyse.

0,1975 g angewandte Substanz ergaben bei der Elementaranalyse 0,3848 g CO_2 und 0,0750 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_9O_5N$	
53,81 % C	53,09 % C
4,03 % H	4,21 % H.

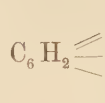
In der Kalischmelze wollte es mir auch hier nicht gelingen, aus den erhaltenen Bromketonen methylierten Indigo (Blaufärbung) zu bekommen. Es kann also auch hier die o-Stellung zur Acetylamidogruppe nicht durch die Brompropionylgruppe besetzt sein, und müssen daher die Brompropionylreste für die beiden anderen noch in Frage kommenden Wasserstoffatome substituiert sein. Demnach ergeben sich für die beiden Isomeren folgende Strukturen:



Um aus dem dargestellten Brompropionylacettoluid den Acetylrest abzuspalten, kochte ich diese Verbindung sowohl mit Salzsäure, als auch mit Bromwasserstoffsäure in der bei der Darstellung von Chloracetylamidotoluol angegebenen Weise. Ich erhielt hier jedoch Verbindungen, die aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht krystalli-

sieren wollten und infolgedessen nicht weiter untersucht werden konnten.

Brompropionylacetxylidin.



5 g Acetxylidin, 10 g Brompropionylbromid und 30 g wasserfreier Schwefelkohlenstoff werden gemischt und mit 25 g gepulvertem Aluminiumchlorid allmählich versetzt. Die entstandene Aluminiumdoppelverbindung wird noch längere Zeit erhitzt, bis sich kein Gas mehr entwickelt. Darauf wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und die zurückbleibende rotbraune Masse mit Eiswasser zersetzt.

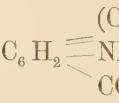
Das reine aus Alkohol krystallisierte Produkt zeigte schöne weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 115°—116°.

Analyse.

0,2282 g Substanz ergaben 0,1458 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{16}O_2NBr$	
26,84 % Br	27,16 % Br.

Benzoesäure-Acetylamidodimethylbenzoyl-Äthyl-Ester.



Molekulare Mengen Brompropionylacetxylidin kochte ich mit benzoesaurem Kalium in alkoholischer Lösung während 6 Stunden am Rückflusskühler. Darauf liess ich den Alkohol im Exsikkator verdunsten. Der Rückstand wurde mit Wasser angerieben und dann noch gehörig mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Halogenreaktion mehr zeigte. Es bleibt eine weiche,

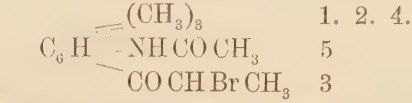
zähe Masse zurück, die sich in absolutem Äther, der mit wenig absolutem Alkohol versetzt ist, löst. Aus dieser Lösung krystallisiert diese Verbindung vom Schmelzpunkt 129 ° in weissen Blättchen aus.

Analyse.

0,2248 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,5870 g CO_2 und 0,1292 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{20}H_{21}O_4N$	
70,79 % C	71,21 % C
6,19 % H	6,38 % H.

Brompropionylacetpseudocumidin



1. 2. 4.
5
3

wurde in derselben Weise, wie es beim Brompropionylacettoluid beschrieben, dargestellt, indem 5 g Acetpseudocumidin, 10 g Brompropionylbromid, 20 g Schwefelkohlenstoff gemischt werden und dieser Mischung gepulvertes Aluminiumchlorid hinzugefügt wird. Die sich bildende Aluminiumdoppelverbindung wird mit kaltem Wasser zersetzt. Dies Zersetzungsprodukt stellt anfänglich eine knetbare, sich fettig anfühlende Masse dar, die aber beim längeren Stehen in salzsäurehaltigem Wasser bröcklig wird. Dieses Rohketon wurde abfiltriert, in Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung ausgefällt.

Das Brompropionylacetpseudocumidin schmilzt bei 146 °.

Analyse.

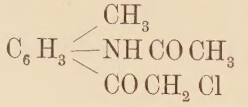
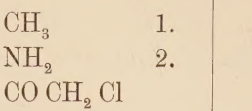
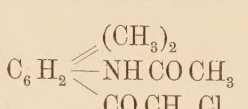
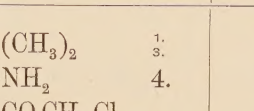
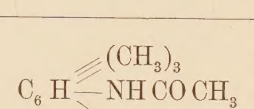
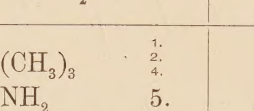
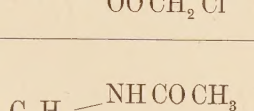
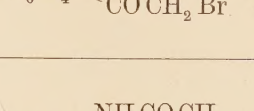
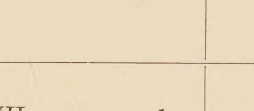
0,2026 g Substanz gaben 0,1209 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{18}O_2NBr$	
25,64 % Br.	25,36 % Br.

Tabelle

der dargestellten halogenisierten Acetylamidoketone und der aus diesen durch Abspaltung der Acetylgruppe entstehenden Basen.

Darsteller.	Formel der Acetylverbindung.	Schmelzpunkt.	Formel der Base.	Schmelzpunkt.
Johannssen.	$C_6H_4 \begin{cases} NH\,CO\,CH_3 & 1. \\ CO\,CH_2\,Cl & 4. \end{cases}$	210°—212°	$C_6H_4 \begin{cases} NH_2 & 1. \\ CO\,CH_2\,Cl & 4. \end{cases}$	147°—149°
Treutler.	$C_6H_3 \begin{cases} NH\,CO\,CH_3 & 1. \\ CO\,CH_2\,Cl & 2. \\ CH_3 & 4. \end{cases}$	180°—181°	$C_6H_3 \begin{cases} NH_2 & 1. \\ CO\,CH_2\,Cl & 2. \\ CH_3 & 4. \end{cases}$	75°
	$C_6H_3 \begin{cases} NH\,CO\,CH_3 & 1. \\ CO\,CH_2\,Cl & 3. \\ CH_3 & 4. \end{cases}$	120°	$C_6H_3 \begin{cases} NH_2 & 1. \\ CO\,CH_2\,Cl & 3. \\ CH_3 & 4. \end{cases}$	136°

Darsteller.	Formel der Acetylverbindung.	Schmelzpunkt.	Formel der Base.	Schmelzpunkt.
Hecker.		160°		75°
		150°		126°
		189°		70°
Scheven.		147°		
		122°		110°—111°

Darsteller.	Formel der Acetylverbindung.	Schmelzpunkt.	Formel der Base.	Schmelzpunkt.
Scheven.	C_6H_3 — $NH\,CO\,CH_3$ 4., $CO\,CH\,Br\,CH_3$ 3., CH_3 1.	77°	C_6H_3 — NH_2 4., $CO\,CH\,Cl\,CH_3$, OH_3 1.	80°
Hecker.	C_6H_3 — CH_3 1., $NH\,CO\,CH_3$ 2., $CO\,CH\,Br\,CH_3$	158°		
	C_6H_3 — CH_3 1., $NH\,CO\,CH_3$ 2., $CO\,CH\,Br\,CH_3$	138°		
	C_6H_2 — $(CH_3)_2$ 1. 3., $NH\,CO\,CH_3$ 4., $CO\,CH\,Br\,CH_3$	115°—116°		
	C_6H — $(CH_3)_3$ 1. 2. 4., $NH\,CO\,CH_3$ 5., $CO\,CH\,Br\,CH_3$ 3.	146°		

Die vorliegende Arbeit wurde von mir im chemischen Laboratorium der Landesuniversität Rostock auf Veranlassung des Herrn Dr. F. Kunckell ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, sowie Herrn Dr. Franz Kunckell für ihre Lehre und Leitung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.